

ノ ー ト

有機塩素化合物中の塩素の蛍光 X 線 K_{α} 及び K_{β} スペクトル変化

安 田 誠 二*

(1990年2月23日受理)

1 緒 言

固体試料中の元素の化学結合状態を直接、非破壊で分析する手段の一つとして、蛍光 X 線スペクトルの微細変化を利用する X 線状態分析法が注目されている¹⁾。塩素では古くから酸化状態による K_{α} 線のシフトが知られており、塩素原子の有効核電荷との関係が報告されている²⁾³⁾。塩化アルキルなどの簡単な気体分子の塩素の K_{β} プロファイルについては、分子軌道法を適用して理論的に解明する研究も進められている⁴⁾。しかし、まだ不明な点も多く、実際の分析に用いられるにいたっていない。又、これらの研究の多くは塩素のオキソ酸イオン、金属塩化物及び気体の塩化アルキル化合物に集中しており、固体の有機塩素化合物についての報告は少ない⁵⁾。

著者らは、高分解能二結晶分光器を用いて蛍光 X 線スペクトルの化学シフト及びプロファイル変化を測定し、試料中の元素の存在状態別の定性及び定量分析を試みている^{6)~8)}。特に、他の分析法の適用が困難な固体有機物を対象に取り上げ、既にリン⁸⁾、硫黄⁷⁾並びにバナジウム⁶⁾について報告した。本報では、固体の有機塩素化合物の塩素の K_{α} 及び K_{β} スペクトル変化と塩素の結合状態との関係について検討した。

2 実 験

測定装置は、理学電機製ガイガーフレックス 3063 型蛍光 X 線分析装置に、2 個のゲルマニウム分光結晶 ($2d=6.5327 \text{ \AA}$) を配置した二結晶分光器を接続して用いた。分光系は減圧 (約 10^{-1} Torr) にして測定した。X 線の励起にはクロム管球 (50 kW, 30 mA) を用い、検出器はガスフロー型比例計数管を使用した。

塩素の K_{α} 及び K_{β} スペクトルは、 $0.005^{\circ} 2\theta$ の一定

間隔でステップスキャンし、各ステップにつき 20 秒間 X 線強度を積算して測定した。各スペクトル線の位置は 90% 強度のスペクトル幅の中心とし、化学シフトは NaCl のそれぞれのスペクトル線の位置を基準にしてエネルギー差として算出した。測定は少なくとも 3 回を行い、その平均を測定値とした。化学シフトの測定誤差は、 K_{α_1} シフトで約 0.01 eV、 K_{α_4} 及び K_{β_1} シフトで約 0.03 eV であった。測定には市販特級試薬の有機塩素化合物を用い、高融点で安定な化合物の中から塩素の結合状態が異なるものを選んだ。これらの化合物は XRD 又は IR により同定し、アルミニウムリング (38 mm i.d.) に加圧成型して測定試料とした。

3 結果及び考察

3・1 K_{α} スペクトル変化

塩素の K_{α} スペクトルは、 $K_{\alpha_{1,2}}$ 二重線とその高エネルギーサテライト $K_{\alpha_{3,4}}$ グループ⁹⁾から成る。今回の測定条件では K_{α_2} は K_{α_1} の低エネルギー側に肩として検出されたので、 K_{α_1} の化学シフトのみを測定した。Table 1 に NaCl の K_{α_1} を基準にして求めた有機塩素化合物の塩素の K_{α_1} 化学シフト並びに後述する塩素の K_{α_4} 及び K_{β_1} シフトを示す。

有機アミン塩酸塩と NaCl の塩素 K_{α_1} の位置はほぼ一致し、これらの塩の塩素の電荷が等しいことを示唆する。その他の化合物の塩素 K_{α_1} ピークは、いずれも NaCl の K_{α_1} より高エネルギー側に観測された。硫黄-塩素結合を持つ塩化スルホニル化合物の K_{α_1} シフト (+0.07 eV) は、塩化アシル化合物の K_{α_1} シフト (+0.08 eV) と同程度であった。塩化アルキル及びベンゼン環からアルキル基などで隔てられている塩素の K_{α_1} シフト (+0.09~+0.11 eV) は、ベンゼン環に直結する塩素の K_{α_1} シフト (+0.12~+0.14 eV) よりもわずかに小さい値が検出された。窒素-塩素結合を有す

* 工業技術院九州工業技術試験所: 841 佐賀県鳥栖市宿町

Table 1 Chemical shifts of the chlorine $K\alpha_1$, $K\alpha_4$ and $K\beta_1$ peaks from several solid organic chlorine compounds

Compound	Chemical shift/eV		
	$K\alpha_1$	$K\alpha_4$	$K\beta_1$
NaCl	0	0	0
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	+0.01	+0.02	-0.04
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	+0.01	+0.02	-0.04
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	+0.07	+0.09	+0.73
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	+0.07	+0.08	+0.80
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	+0.08	+0.09	+1.02
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$	+0.08	+0.08	+1.05
Cl_3CCCl_3	+0.09	+0.09	+1.28
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$	+0.09	+0.09	+1.34
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	+0.10	+0.09	+1.28
<i>p</i> - $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	+0.10	+0.10	+1.28
$\text{Cl}_2\text{CHCOONa}$	+0.11	+0.10	+1.19
$\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$	+0.11	+0.10	+1.24
<i>o</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	+0.12	+0.11	+1.16
<i>m</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	+0.12	+0.11	+1.18
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	+0.12	+0.11	+1.21
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	+0.13	+0.13	+1.29
$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	+0.13	+0.13	+1.39
C_6Cl_6	+0.14	+0.14	+1.31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCl}_2$	+0.20	+0.20	+1.48
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCl}$	+0.23	+0.23	+1.62

るジクロラミン B (+0.20 eV) 及び *N*-クロロフタルイミド (+0.23 eV) は特徴的な大きな $K\alpha_1$ シフトを示し, Takahashi¹⁰⁾が報告している酸化状態が+1 価の塩素の $K\alpha_1$ シフト (+0.22 eV) に近い値であった。

これらの測定結果から, 塩素の $K\alpha_1$ は結合相手原子の電気陰性度が水素, 硫黄, 炭素, 窒素の順に増加するにつれて高エネルギー側にシフトする規則性が認められた。従って, 塩素の $K\alpha_1$ シフトを測定することにより, 有機化合物中の塩素の結合相手原子を同定することができよう。Gilberg¹¹⁾は気体の塩化メタン類及び塩化エチレン類の塩素の $K\alpha_1$ シフトを測定し, NaCl の $K\alpha_1$ よりもいずれも低エネルギー側にシフトすることを報告している。これは今回測定した固体の有機塩素化合物の $K\alpha_1$ シフトと全く逆方向のシフトであり, 塩素を含む系が気体であるか, あるいは固体であるかによる価電子の局在度の違いを反映しているものと考えられる。

塩素の $K\alpha_1$ の約 10~20 eV 高エネルギー側に $K\alpha_{3,4}$ サテライトが観測されるので, 強度の比較的大きい $K\alpha_4$ サテライト ($K\alpha_1$ 強度の約 2.5%) の化学シフトを NaCl の $K\alpha_4$ を基準にして測定した。いずれの化合物

も $K\alpha_4$ シフトの値は $K\alpha_1$ シフトとほとんど等しく (Table 1), 塩素の $K\alpha_4$ サテライトも結合相手原子の電気陰性度の増加につれて, 高エネルギー側にシフトすることが分かった。

3.2 $K\beta$ スペクトル変化

塩素の $K\beta$ スペクトルは, 主線 $K\beta_1$ の両側に複雑な構造を持つ幅広いスペクトルとなった。今回の実験では, 塩素の結合状態と $K\beta$ スペクトル変化との間に定性的な規則性を見いだすことを主目的として, 各化合物の塩素の $K\beta_1$ 化学シフト及び $K\beta$ プロファイル変化を測定した。塩素の $K\beta$ スペクトルの記述は, 最強線を $K\beta_1$ とし, その高及び低エネルギーサテライトをそれぞれ $K\beta_x$ 及び $K\beta_1'$ とした。Table 1 に示すように, アミン塩酸塩 (-0.04 eV) 以外はいずれの化合物も塩素 $K\beta_1$ は NaCl の $K\beta_1$ よりも高エネルギー側に観測された。又, $K\alpha_1$ シフトと同様に, 結合相手原子の電気陰性度が増すと塩素の $K\beta_1$ が高エネルギー側にシフトする規則性が認められた。

塩素の $K\beta$ プロファイルの一例を Fig. 1 に示す。X 線強度は $K\beta_1$ の最高強度で規格化している。低エネルギー側の $K\beta_1'$ サテライトはアミン塩酸塩以外はいずれの化合物でも認められ, 化合物によって $K\beta_1'$ の位置及び強度に多少の変化が見られたが, それらの変化と塩素の結合状態との間に規則性を見いだすことはできなかった。

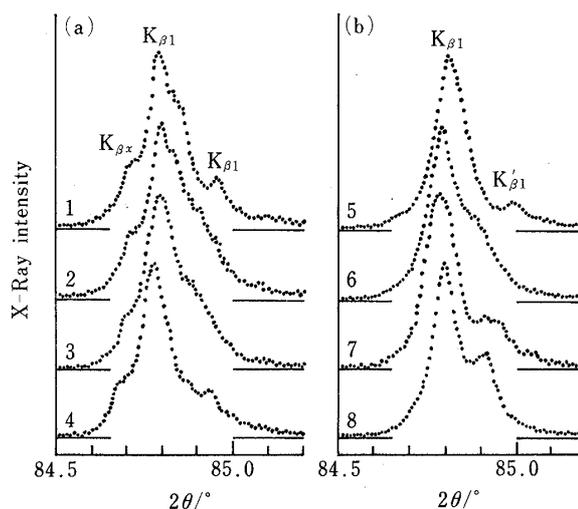


Fig. 1 Chlorine $K\beta$ profiles of several solid organic chlorine compounds

- (1) *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; (2) *m*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; (3) C_6Cl_6 ; (4) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NCl}$; (5) *p*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$; (6) $\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$; (7) Cl_3CCCl_3 ; (8) *p*- $\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$

た。一方、高エネルギー側の K_{β_x} サテライトはベンゼン環に直結する塩素を持つ化合物で検出され (Fig. 1a), ベンゼン環からアルキル基などで隔てられている塩素及び塩化アルキルでは K_{β_x} は認められなかった (Fig. 1b)。又、 K_{β_x} は窒素-塩素結合を持つ化合物でも観測された。このことから、高エネルギーサテライト K_{β_x} の出現は、塩素の化学結合状態を推定するのに利用できよう。

以上の結果から、塩素の蛍光 X 線スペクトルの K_{α_1} シフト、 K_{β_1} シフト及び K_{β} プロファイルを測定し、純物質の化学シフトの値 (Table 1) 並びに K_{β} プロファイル (Fig. 1) と比較することにより、固体有機物中の塩素の結合相手原子及び結合状態が直接推定できると考えられる。

文 献

- 1) 合志陽一: ぶんせき, **1982**, 646.
- 2) O. Lundquist: *Z. Phys.*, **83**, 85 (1933).
- 3) R. Manne: *J. Chem. Phys.*, **46**, 4645 (1967).
- 4) R. C. C. Perera, R. E. LaVilla, G. V. Gibbs: *J. Chem. Phys.*, **86**, 4824 (1987).
- 5) H. C. Whitehead, G. Andermann: *J. Phys. Chem.*, **78**, 2592 (1974).
- 6) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学, **27**, 183 (1978).
- 7) 安田誠二, 垣山仁夫: 分析化学, **29**, 447 (1980).
- 8) S. Yasuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3122 (1984).
- 9) L. G. Parratt: *Phys. Rev.*, **50**, 1 (1936).
- 10) Y. Takahashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 587

(1971).

- 11) E. Gilberg: *Z. Phys.*, **236**, 21 (1970).

☆

Spectral changes in the chlorine K_{α} and K_{β} emission spectra of organic chlorine compounds. Seiji YASUDA (The Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841)

The chemical shifts and profile changes in the chlorine K_{α} and K_{β} X-ray emission spectra from solid organic chlorine compounds were measured with a two-crystal X-ray spectrometer. The chlorine K_{α_1} peaks shifted successively to higher energies with increasing electronegativity of the atom bonding to the chlorine from H to S, C and N atom. Similar tendency was found in the chemical shifts of the chlorine K_{α_4} satellite and K_{β_1} peaks. Most of the organic chlorine compounds studied here exhibited the chlorine K_{β_1} peak in the higher energy region than that of sodium chloride. The K_{β} profiles of chlorine in organic compounds revealed much more complicated structures with the high and low energy satellites. The high energy satellite K_{β_x} was observed for chlorine bonded directly to benzene ring and N atom. These spectral changes might be used to estimate the chemical bonding states of chlorine in a variety of solid organic samples.

(Received February 23, 1990)

Keyword phrases

high-resolution X-ray emission spectra; chemical state analysis; chlorine; solid organic chlorine compounds.